

УДК 541.64:537.5

ЭЛЕКТРОННО-ЛУЧЕВАЯ ЭЛЕКТРИЗАЦИЯ СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПЛЕНОК СОПОЛИМЕРА ВИНИЛИДЕНФТОРИДА С ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНОМ

© 1999 г. С. Н. Федосов*, А. Е. Сергеева*, Г. М. Yang**, И. С. Скитер*, М. В. Семкова*

*Одесская государственная академия пищевых технологий
270039 Одесса, ул. Канатная, 112

**Institute for Electroacoustics, Darmstadt University of Technology
Merkstrasse 25 Darmstadt 64287 Germany

Поступила в редакцию 30.12.97 г.

Принята в печать 27.07.98 г.

Методом индуцированного лазером импульса давления установлено, что при облучении пленок сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом дефокусированным частично проникающим электронным пучком с энергией 20 кэВ формируется двухзонная структура. В облученной части из-за возникновения радиационно-индущированной проводимости поляризация отсутствует, а в необлученной поляризация неоднородна по толщине. Захваченные заряды располагаются с неравномерной плотностью в слое конечной толщины, образуя виртуальный инжектирующий электрод. Из сравнения токов термостимулированной деполяризации, измеренных сразу и через 14 месяцев после облучения, получено косвенное подтверждение наличия в сополимере сегнетоэлектрической и дипольной электретной компонент поляризации, а также двух видов объемных зарядов, связанных с этими компонентами.

Сегнетоэлектрические полимеры представляют большой научный и практический интерес благодаря высоким значениям пьезо- и пироэлектрической активности, которая обусловлена наличием сильной остаточной поляризации. Одним из удобных методов создания поляризации в контролируемой части объема является электронно-лучевая обработка, применявшаяся ранее для электризации пленок ПВДФ [1, 2]. Имеются основания считать, что глубина проникновения электронов и профиль поляризации зависят не только от параметров электронного пучка, но и от свойств материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе изучали экструдированные и ориентированные пленки сополимера винилиденфторида (ВДФ) с тетрафторэтиленом (ТФЭ) толщиной 25 мкм, содержащие 5% ТФЭ. В объеме пленок 48% занимали кристаллиты, находящиеся в сегнетоэлектрической β -фазе [3]. На одну поверхность пленок наносили в вакууме алюминиевый электрод толщиной 0.1 мкм и площадью 20 см², который заземляли при облучении неметаллизированной поверхности дефокусированным электронным пучком, генерируемым с помощью растрового электронного микроскопа JSM-50A.

Если электроны лишь частично проникают в объем, то образуется слой объемного заряда, создающий поле в необлученной части образца, где

в результате ориентирования диполей формируется остаточная поляризация [1, 2]. В облученной части возникает радиационно-индущированная проводимость, однако, деструкции полимера не наблюдается, так как облучение соответствует низким и умеренным дозам порядка нескольких Мрад.

После облучения пленок измеряли эффективный электретный потенциал электростатическим вольтметром, изучали распределение поляризации и объемного заряда методом индуцированного лазером импульса давления [4], а также измеряли токи термостимулированной деполяризации (ТСД) с диэлектрической прокладкой [5] через 15 мин и через 14 месяцев после облучения. Описание установок, использованных для электронно-лучевой электризации и для измерений методом индуцированного лазером импульса давления, и методика расшифровки осцилограмм тока приведены в работах [2–6].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что пробег электронов в ПВДФ зависит от их энергии E и выражается эмпирической формулой [1]

$$r = r_0(E/E_0)^n, \quad (1)$$

где r_0 , E_0 и n – константы, найденные экспериментально ($r_0 = 1.9$ мкм, $E_0 = 10$ кэВ, $n = 1.5$). Согласно формуле (1) пробег электронов с энергией 30 кэВ

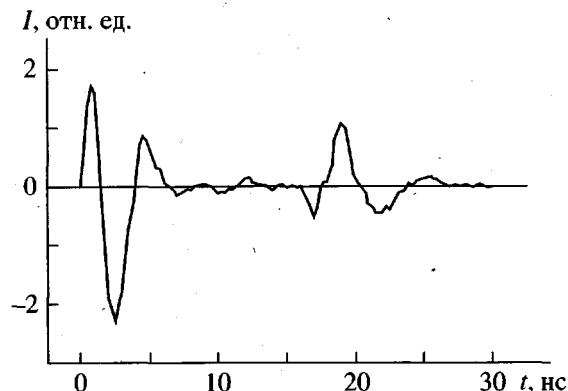


Рис. 1. Осциллограммы тока, возбуждаемого импульсом давления, индуцированного лазером, в пленках сополимера ВДФ-ТФЭ, поляризованных электронно-лучевым методом ($E = 20$ кэВ, $t = 15$ мин, $I = 0.3$ мкА).

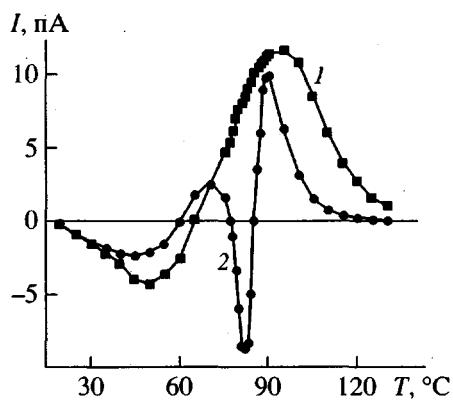


Рис. 2. Токи ТСД пленок сополимера ВДФ-ТФЭ, электризованных электронным пучком с энергией $E = 20$ кэВ, $t = 15$ мин, $I = 0.3$ мкА, через 30 мин (1) и через 14 месяцев (2) после электризации. Диэлектрическая прокладка – пленка ПТФЭ толщиной 6 мкм. Скорость нагревания 3 град/мин.

должен составлять 10 мкм, однако, при облучении пленок сополимера ВДФ-ТФЭ электронами с такой энергией в течение 15 мин при плотности тока 0.1 мА/м² оказалось, что электретный потенциал после облучения равен нулю, а поляризованная область методом индуцированного лазером импульса давления не обнаруживается. Это свидетельствует либо о сквозном пролете электронов через пленку, либо о высокой собственной проводимости, препятствующей удержанию заряда и формированию поляризации. Вторую причину можно исключить, поскольку высокая и стабильная поляризация была получена нами в этих же пленках при электризации в коронном разряде или в сильном электрическом поле [7].

В пленках, облученных электронным пучком с энергией 20 кэВ, эффективный электретный по-

тенциал через 5 мин после окончания опыта составлял 250 В и уменьшался с течением времени. На рис. 1 показана осциллограмма тока, возникающего при распространении в сополимере ВДФ-ТФЭ индуцированного лазером импульса давления. Из теории этого метода следует, что ток пропорционален градиенту поляризации [2]. Расшифровка осциллограммы на рис. 1 показала, что толщина неполяризованной области, равная пробегу электронов, составляла 14 мкм, что соответствует $r_0 = 4.9$ мкм в формуле (1) при прежних значениях констант E_0 и n . Таким образом, пробег электронов в сополимере ВДФ-ТФЭ в 2.5 раза больше, чем в ПВДФ при одинаковых параметрах электронного пучка.

Из рис. 1 также следует, что поляризация в необлученной области распределена неравномерно, максимум наблюдался вблизи тыльного электрода и монотонно уменьшался при удалении от него в глубь образца. Этот факт позволяет считать, что захваченные в объеме электроны не образуют тонкого слоя на некоторой определенной глубине, а располагаются с неравномерной плотностью в зоне конечной толщины. Поскольку электроны образуют виртуальный отрицательный электрод, не исключена возможность инжекции части заряда в необлученную область, что приводит, с одной стороны, к увеличению кажущегося пробега, а с другой – к неоднородности поля и поляризации в необлученной области.

Инжектированные и захваченные в объеме заряды играют важную роль в формировании поляризации в сегнетоэлектрических полимерах, образуя с последней самосогласованную систему, стабильность которой определяется объемным зарядом [8]. Сополимер ВДФ-ТФЭ представляет собой сложную систему, в которой наряду с сегнетоэлектрической поляризацией в кристаллической фазе имеется дипольная электретная поляризация в аморфной фазе, причем последняя обусловлена высоким дипольным моментом единичного звена полимерной цепи, составляющим 7.56×10^{-30} Кл м [3]. Измеряя токи ТСД (рис. 2) через 14 месяцев после электронно-лучевой электризации пленок сополимера ВДФ-ТФЭ, обнаружили четыре пика, соответствующие двум парам релаксационных процессов. Согласно теории токов ТСД в опытах с диэлектрическим зазором [5], пики, соответствующие релаксации дипольной поляризации и объемного заряда, направлены в противоположные стороны. Это косвенно подтверждает тот факт, что в сополимере ВДФ-ТФЭ, и, вероятно, в других сегнетоэлектрических полимерах этого класса, имеются не только два вида поляризации – сегнетоэлектрическая и дипольная электретная, но и два вида объемного заряда, связанного с этими компонентами поляризации.

Низкотемпературная пара пиков на рис. 2, по-видимому, соответствует электретной компоненте поляризации и связанному с ней объемному заряду. Вторая, более термостабильная пара релаксационных процессов связана, вероятно, с сегнетоэлектрической поляризацией в кристаллитах и объемным зарядом, компенсирующим деполяризующее поле [7–9]. Пики ТСД в свежеоблученных пленках значительно шире дебаевских. Из сравнения ширины пиков ТСД в свежеоблученных и в выдержаных пленках предположили, что начальные широкие энергетические распределения времен релаксации как дипольной поляризации, так и захваченного заряда становятся с течением времени более узкими вследствие перехода в равновесное состояние релаксаторов с малым временем релаксации. Этим можно объяснить тот факт, что вместо двух широких пиков, образованных в результате перекрытия двух пар соседних процессов, образуются четко разделенные четыре пика. Аналогичный эффект был обнаружен ранее в пленках ПВДФ и сополимера ВДФ–ТФЭ, электризованных в коронном разряде [10]. Согласно уравнению Пуассона, объемный заряд при наличии остаточной поляризации наход-

ится там, где поляризация неоднородна по толщине образца, что и наблюдалось нами в настоящей работе для пленок сополимера ВДФ–ТФЭ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Gross B., von Seggern H., Gerhard-Multhaup R. // J. Phys. D. 1985. V. 18. № 12. P. 2497.
2. Gross B., Gerhard-Multhaup R., Berraissoul A., Sessler G.M. // J. Appl. Phys. 1987. V. 62. № 4. P. 1429.
3. Furukawa T. // Phase Transition. 1989. V. 18. № 1. P. 143.
4. Alquie C., Lewiner J., Dreyfus G. // Phys. Rev. Lett. 1981. V. 47. P. 1483.
5. Van Turnhout J. Thermally Stimulated Discharge of Polymer Electrets. Amsterdam: Elsevier, 1975.
6. Sessler G.M., Berraissoul A. // Ferroelectrics. 1987. V. 76. № 3/4. P. 489.
7. Fedosov S.N., Sergeeva A.E., Eberle G., Eisenmenger W. // J. Phys. D. 1996. V. 29. P. 3122.
8. Fedosov S.N., Sergeeva A.E. // J. Electrostatics. 1993. V. 30. P. 39.
9. Eisenmenger W., Haardt M. // Solid State Commun. 1982. V. 41. № 12. P. 917.
10. Xia Z., Fedosov S.N., Zhang H. // Proc 9th Int. Symp. on Electrets (ISE-9). Shanghai, 1996. P. 902.

Electron-Beam Charging of Ferroelectric Films of Vinylidene Fluoride–Tetrafluoroethylene Copolymer

S. N. Fedosov*, A. E. Sergeeva*, G. M. Yang**, I. S. Skiter*, and M. V. Semkova*

* Odessa State Academy of Food Technologies,
ul. Kanatnaya 112, Odessa, 270039 Ukraine

** Institute for Electroacoustics, Darmstadt University of Technology,
Merkstrasse 25, Darmstadt, 64287 Germany

Abstract—The laser-induced pressure pulse probing showed that a two-zone structure is formed in the films of vinylidene fluoride–tetrafluoroethylene copolymer under the action of defocused partially penetrating 20 keV electron beam. In the irradiated zone, there is no residual polarization because of the radiation-induced conductivity, while in the non-irradiated zone, there appears a nonuniform polarization across the film thickness. The trapped charges are distributed with nonuniform density within a layer of finite thickness to form a virtual injecting electrode. A comparison of the thermostimulated depolarization currents measured immediately upon irradiation and after 14-month storage indirectly confirmed the existence of both ferroelectric and dipolar electret polarization components as well as of the space charges of two types related to these components.